

**COATING COMPOSITION EASY TO ADJUST THICKNESS OF COAT AND HEAVY-GAGE ANTICORROSIVE COAT FORMED THEREFROM**

**Patent number:** JP2000038540  
**Publication date:** 2000-02-08  
**Inventor:** KOSAKA KENJI; OTSUKA KAZUhide; INOUE ITSURO  
**Applicant:** CHUGOKU MARINE PAINTS LTD  
**Classification:**  
**- International:** C09D163/00; C09D5/08; C09D127/06; C09D133/00;  
C09D145/00; C09D145/02; C09D157/02; C09D175/04;  
C09D201/00  
**- european:**  
**Application number:** JP19980182289 19980629  
**Priority number(s):**

**Report a data error here**

**Abstract of JP2000038540**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide coating compositions capable of being readily checked and controlled with respect to the thickness of coats and accordingly, sharply shortening the time conventionally required for control of the thickness of coats to achieve drastic reductions in the coating cost.

**SOLUTION:** This coating composition comprises a bisphenol type epoxy resin having an epoxy equivalent weight of 150-1,000, a curing agent composed of a polyamidoamine or the like, a color pigment in an amount of 0.3-5 wt.% (in terms of solids content) and a light transmitting inorganic filler in an amount of 25-50 vol.% (filler volumetric concentration) or a coating composition comprises a polyol and/or a polythiol, a polyisocyanate based curing agent, a color pigment in an amount of 0.3-5 wt.% and a light transmitting inorganic filler in an amount of 25-50 vol.%, and the opacifying ratio at a desired dry coat thickness  $t_0$   $\mu$ m (wherein  $t_0$  is 100-300) of this coating composition is not less than 0.94 to less than 1 and that at a dry coat thickness  $t_0/2$   $\mu$ m is 0.07-0.90. A heavy-gage anticorrosive coat is composed of this composition.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Patent Abstracts of Japan

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-38540

(P2000-38540A)

(43) 公開日 平成12年2月8日 (2000.2.8)

| (51) Int.Cl. <sup>7</sup> | 識別記号 | F I            | キーワード* (参考) |
|---------------------------|------|----------------|-------------|
| C 0 9 D 163/00            |      | C 0 9 D 163/00 | 4 J 0 3 8   |
| 5/08                      |      | 5/08           |             |
| 127/06                    |      | 127/06         |             |
| 133/00                    |      | 133/00         |             |
| 145/00                    |      | 145/00         |             |

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 20 頁) 最終頁に続く

|              |                              |          |   |
|--------------|------------------------------|----------|---|
| (21) 出願番号    | 特願平10-182289                 | (71) 出願人 | 390033628<br>中国塗料株式会社<br>広島県大竹市明治新開 1 番地の 7 |
| (22) 出願日     | 平成10年 6 月 29 日 (1998. 6. 29) | (72) 発明者 | 小 坂 健 二<br>広島県大竹市明治新開 1 番地の 7 中国塗<br>料株式会社内 |
| (31) 優先権主張番号 | 特願平10-138772                 | (72) 発明者 | 大 塚 一 英<br>広島県大竹市明治新開 1 番地の 7 中国塗<br>料株式会社内 |
| (32) 優先日     | 平成10年 5 月 20 日 (1998. 5. 20) | (74) 代理人 | 100081994<br>弁理士 鈴木 俊一郎                     |
| (33) 優先権主張国  | 日本 (J P)                     |          |   |

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 塗装膜厚調整が容易な塗料組成物およびそれから形成された重防食塗膜

(57) 【要約】

【解決手段】 イポキシ当量が150~1000のビスフェノール型エポキシ樹脂、ポリアミン等からなる硬化剤、着色顔料0.3~5重量%(固形分)および光透過性無機充填剤25~50容積%(充填剤容積濃度)を含有してなる塗料組成物、またはポリオールおよび/またはポリオール、ポリイソシアネート系硬化剤、着色顔料0.3~5重量%および光透過性無機充填剤25~50容積%を含有してなる塗料組成物であり、該塗料組成物の所望の乾燥塗膜厚 $t_0$   $\mu$ mでの隠蔽率が0.94以上1未満であり、乾燥塗膜厚 $t_0/2$   $\mu$ mでの隠蔽率が0.70~0.90 ( $t_0$ は、100~300)である塗料組成物、並びに該組成物からなる重防食塗膜。

【効果】 上記塗料組成物は、塗装の際に、塗膜の膜厚のチェックおよびそのコントロールを容易に行なうことができ、従って、従来塗膜の厚み管理に要していた時間を大幅に短縮することができ、塗装コストの大幅な低減を図ることができる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 (i) エポキシ当量が150～1000のビスフェノール型エポキシ樹脂、(ii) ポリアミドアミン、ポリアミンまたはこれらの変性物からなるエポキシ樹脂用硬化剤、(iii) 着色顔料0.3～5重量% (固形分)、および(iv) 光透過性無機充填剤25～50容積% (充填剤容積濃度) を含有してなる塗料組成物、または(v) ポリオールおよび/またはポリチオール、(vi) ポリイソシアネート系硬化剤、(iii) 着色顔料0.3～5重量% (固形分)、および(iv) 光透過性無機充填剤25～50容積% (充填剤容積濃度) を含有してなる塗料組成物であり、

該塗料組成物の所望の乾燥塗膜厚  $t_0$   $\mu\text{m}$  での隠蔽率が0.94以上1未満であり、乾燥塗膜厚  $t_0/2 \mu\text{m}$  での隠蔽率が0.70～0.90 ( $t_0$  は、100～300) であることを特徴とする塗装膜厚調整が容易な塗料組成物。

【請求項2】 前記塗料組成物が、さらに熱可塑性樹脂および/またはエステル系可塑剤を5～90重量%含むことを特徴とする請求項1に記載の塗料組成物。

【請求項3】 前記熱可塑性樹脂が、アクリル系樹脂、塩化ビニル-イソブチルビニルエーテル共重合体、クマロンインデン樹脂、キシレン樹脂、エステル基含有ペンタジエン共重合体のうちのいずれか1種または2種以上であることを特徴とする請求項2に記載の塗料組成物。

【請求項4】 前記光透過性無機充填剤が、タルク、マイカ、シリカ、カリ長石または硫酸バリウムの粉末ないし粒状物であることを特徴とする請求項1に記載の塗料組成物。

【請求項5】 前記塗料組成物が防食塗料組成物であることを特徴とする請求項1に記載の塗料組成物。

【請求項6】 請求項1～5のいずれかに記載の塗料組成物から形成された重防食塗膜。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の技術分野】 本発明は、塗装膜厚調整が容易な塗料組成物およびそれから形成された重防食塗膜に関し、さらに詳しくは、塗装膜厚を目視で判断して所望の塗装膜厚に形成することができる塗料組成物、特に造船塗装用の防食塗料組成物およびそれから形成された重防食塗膜に関する。

## 【0002】

【発明の技術的背景】 塗装品質の維持のため、従来は、塗装後、塗膜厚を実測して管理していた。したがって、たとえば船舶外板、タンク等の表面に防食塗料を塗装する際に、従来は、防食塗料の膜厚のチェックおよびそのコントロールに多くの時間とコストを要していた。

【0003】 塗装の際に、塗膜の膜厚のチェックおよびそのコントロールが容易に行なえるような従来技術として、特開昭62-218459号公報には、樹脂及び着

色顔料を含有し、隠ぺい率が乾燥膜厚  $a \mu\text{m}$  で0.96以上、 $(a-30) \mu\text{m}$  以上  $a \mu\text{m}$  未満で0.90以下 (ただし、 $a$  は50～120  $\mu\text{m}$ ) であることを特徴とする被覆組成物が開示されている。この被覆組成物によれば、着色顔料でありながら、含有する着色顔料による隠ぺい率を調整することにより、塗装回数を減らし、1回の塗装でも十分に膜厚の管理を行なうことができるようになると記載されている。また、この塗料の膜厚管理は塗装後直ちに素地に対する隠ぺい性と色を見て、透けていたり、標準色見本板と比べて色の違いがあればその場で補正塗装を行ない管理下限膜厚以上の塗装膜厚で膜厚を管理することが可能となることが記載されている。

【0004】 ところで、従来は、船舶の外板、暴露甲板部、上部構造部、ホールド部、バラストタンク部などの各部毎に、使用される防食塗料が異なっていた。これら船舶各部のうちで、例えば、船舶外板は、大きく分けると常に水中 (淡水、海水を含む) に浸漬している船底部と、水中に浸漬されない外舷部と、これらの中間に位置し、水中への浸漬と空中暴露とが繰り返される水線部とに分けることができるが、このような船舶外板に塗装を施工する場合、外舷部は、強い陽射しや風波に晒され耐候性が求められ、船底部は、常に水中にあって防汚性が求められ、水線部は、強い風波を受けたり水中への浸漬と乾燥空気中への暴露とが繰り返されるため、耐候性、耐水性、必要に応じて防汚性が求められる。

【0005】 このため、従来では、各部位毎に要求される機能を持った塗料を塗装するために付着性を考慮して専用のプライマーを複数種品揃えし、付着性、防食性を確保していた。

【0006】 また、従来では特に船底部、必要に応じて水線部を含む部分には、防食性に優れたタールエポキシ系重防食塗料が厚く塗装されていたが、タールの発ガン性の問題や、タールは色相が真っ黒なため、塗装後の腐食、溶接・溶断の熱影響による焼損、塗膜状態等を目視検査では判別しにくいという問題点があった。

【0007】 さらにタールを含有する塗料は、その塗膜上に塗装された上塗り層にタール分が移行 (タールブリード) し、塗装された船舶の美観を損ねたり、防汚性、耐候性等の機能にも悪影響を及ぼすという欠点がある。

【0008】 また、外板のうち外舷部用、必要に応じて水線部用にも用いられるプライマーとしては、タールブリードを避けるために、非タール系のプライマーを使用することが一般的であるが、船底部用、または船底部および水線部用のプライマーには、防食性の優れたタールエポキシ系重防食塗料を使用する場合、タール系/非タール系プライマーの塗り分け部を養生 (すなわち、シートやテープの貼り付けによる非塗装部の保護) により塗り分けたり、ラップ部 (異種塗料が重なる部分) を注意深く工夫し、塗装しなければならない上に、別の塗料を

使用する「塗料の切り替え」時には、塗装機（器）の十分な洗浄が必要であり、煩雑な工程とシンナーの無駄使いを要していた。

【0009】さらに、従来、タールエポキシ系重防食塗料からなる塗膜上に非有機錫系加水分解性防汚塗料を塗装する場合、得られる塗膜の相互密着性が劣るため、ビニル系やタールビニル系のバインダーコートを経たタールエポキシ系重防食塗料からなる塗膜上に予め塗装した後、非有機錫系加水分解性防汚塗料を塗装しなければならなかった。その上、タールエポキシ系重防食塗料を塗装した後、その塗膜上に上塗り塗装する際には所定のインターバル（時間間隔）を設けて上塗り塗装が施工されるが、タールエポキシ系重防食塗料ではこのインターバルが比較的短いため、煩雑な工程、施工管理が必要であった。

【0010】また、従来では、前述したように船舶外板の没水部以外の部分、暴露甲板部等に使用される防食塗料は、それぞれ異なっており、しかもこれら各部には、それぞれ専用の上塗り用塗料、バインダーコートなどが使用されており、加えて、従来では、顧客の多様なニーズに合わせて極めて多くの銘柄の塗料を品揃えしなければならず、面倒な施工管理等を要し、そのため塗料の貯蔵、輸送、保管コストが大きくなり、塗装工程の煩雑化による塗装期間の長期化や煩雑な工程管理が必要であるなどの問題点があった。

【0011】したがって、特定の一種類の塗料を、船舶の船底部、水線部、外舷部を含む船舶外板、船舶の暴露甲板部、上部構造部、ホールド部、バラストタンク部などの全ての部分に一律に塗布して防食性等の機能が得られ、必要により非有機錫系加水分解性重防食塗料などを上塗りすれば、密着性、防汚性などに優れた上塗り塗膜を形成でき、塗装期間を短縮化できるような防食塗料の開発が望まれ、さらに塗装の際に、塗膜の膜厚のチェックおよびそのコントロールが容易に行なえる防食塗料の出現が望まれていた。

【0012】

【発明の目的】本発明は、上記のような従来技術に伴う問題点を解決しようとするものであって、塗装の際に、塗膜の膜厚のチェックおよびそのコントロールが容易に行なえる塗料を提供することを目的としている。

【0013】さらに本発明は、外板用、暴露甲板部用など船体各部用のプライマーを一品種のみに統合でき、非有機錫系加水分解型防汚塗料をさらに上塗り塗装する場合にバインダーコートの使用も省略でき、タールエポキシ系防食塗料と同等以上の防食性、耐候性、耐水性、防汚性等の機能を船舶外板などに付与でき、塗装工程の合理化、塗料貯蔵コストの低減を図ることができ、さらに塗装作業者の衛生面の向上や環境保護の面でも有効であるような防食塗料及びこの防食塗料を塗装してなる塗膜を提供することをも目的としている。

【0014】

【発明の概要】本発明に係る塗装膜厚調整が容易な塗料組成物は、(i) エポキシ当量が150~1000のビスフェノール型エポキシ樹脂、(ii) ポリアミドアミン、ポリアミンまたはこれらの変性物からなるエポキシ樹脂用硬化剤、(iii) 着色顔料0.3~5重量%（固形分）、および(iv) 光透過性無機充填剤25~50容積%（充填剤容積濃度）を含有してなる塗料組成物、または(v) ポリオールおよび/またはポリチオール、(vi) ポリイソシアネート系硬化剤、(iii) 着色顔料0.3~5重量%（固形分）、および(iv) 光透過性無機充填剤25~50容積%（充填剤容積濃度）を含有してなる塗料組成物であり、該塗料組成物の所望の乾燥塗膜厚 $t_0$   $\mu\text{m}$ での隠蔽率が0.94以上1未満であり、乾燥塗膜厚 $t_0/2$   $\mu\text{m}$ での隠蔽率が0.70~0.90（ $t_0$ は、100~300）であることを特徴としている。

【0015】本発明では、上記塗料組成物が、さらに熱可塑性樹脂および/またはエステル系可塑剤を5~90重量%含むことが好ましい。前記熱可塑性樹脂は、アクリル系樹脂、塩化ビニル-イソブチルビニルエーテル共重合体、クマロンインデン樹脂、キシレン樹脂、エステル基含有ペンタジエン共重合体のうちのいずれか1種または2種以上であることが好ましい。

【0016】前記光透過性無機充填剤は、タルク、マイカ、シリカ、カリ長石または硫酸バリウムの粉末ないし粒状物であることが好ましい。上記のような、本発明に係る塗料組成物は、重防食塗料として好適である。

【0017】本発明に係る重防食塗膜は、本発明に係る塗料組成物、すなわち上記非タール系エポキシ樹脂塗料組成物ないしウレタン樹脂塗料組成物から形成されている。本発明に係る塗料組成物によれば、外板用、暴露甲板部用など船体各部用の防食塗料を一品種に統合でき、非有機錫系加水分解型防汚塗料をさらに上塗り塗装する場合にはバインダーコートの使用も省略できる。

【0018】しかも、本発明に係る塗料組成物を塗布した後、バインダーコートを使用せずに、非有機錫系加水分解型防汚塗料などの上塗り用塗料を長い塗装間隔で使用しても優れた密着強度を得ることができるため、塗装工程の合理化、船舶建造工程の合理化に寄与でき、塗料貯蔵コストの低減を図ることができる。また、本発明に係る塗料組成物は、塗装作業者の衛生面の向上や環境保護の面でも有効である。

【0019】

【発明の具体的説明】以下、本発明に係る塗装膜厚調整が容易な塗料組成物およびそれから形成された重防食塗膜について具体的に説明する。

【0020】塗料組成物

本発明に係る塗料組成物は、ビスフェノール型エポキシ樹脂塗料組成物、およびウレタン樹脂塗料組成物であ

り、これらの組成物は、主に下塗り防食塗料（プライマー）として好適に用いられる。

【0021】〔ビスフェノール型エポキシ樹脂塗料組成物〕本発明に係るビスフェノール型エポキシ樹脂塗料組成物は、重防食塗料でもあり、ビスフェノール型エポキシ樹脂と、エポキシ硬化剤と、着色顔料と、光透過性無機充填剤とを含有しており、必要により、これらの成分の他に、熱可塑性樹脂、エステル系可塑剤等が含有されていてもよい。

【0022】＜ビスフェノール型エポキシ樹脂＞本発明で用いられるビスフェノール型エポキシ樹脂は、エポキシ当量が150～1000で、液状ないし固形のビスフェノール型エポキシ樹脂である。

【0023】このエポキシ樹脂を更に詳しく例示すると、ビスフェノールAタイプ、ビスフェノールFタイプのエポキシ樹脂をはじめ、ダイマー酸変性、ポリサルファイド変性エポキシ樹脂等を挙げることができ、芳香環を有する構造のエポキシ樹脂が水添された構造のものをを用いることもできる。ビスフェノールAまたはビスフェノールFタイプ等の芳香族系エポキシ樹脂が好ましい。

【0024】代表的なビスフェノール型エポキシ樹脂としては、常温で液状のものでは、「エピコート828（商品名）」（シェル（株）製、エポキシ当量180～190、粘度12,000～15,000cPs/25℃）、「エポトートYDF-170（商品名）」（東都化成（株）製、エポキシ当量160～180、粘度2,000～5,000cPs）、「フレップ60（商品名）」（東レテオコール（株）製、エポキシ当量約280、粘度約17,000cPs/25℃）などを挙げることができ、常温で半固形状のものでは、「エポトートYD-134（商品名）」（東都化成（株）製、エポキシ当量230～270）などを挙げることができ、常温で固形状のものでは、「エピコート1001（商品名）」（シェル（株）製、エポキシ当量450～500）などを挙げることができる。

【0025】＜エポキシ樹脂用硬化剤＞本発明で用いられるエポキシ樹脂用硬化剤としては、上記ビスフェノール型エポキシ樹脂を反応、硬化させ得るポリアミドアミン、ポリアミンまたはこれらの変性物からなるアミン系硬化剤が好ましい。船舶外板の塗装は、常温環境下で施工する場合が多く、常温で硬化し得る硬化剤が好ましく用いられる。

【0026】このようなアミン系硬化剤としては、アミン価50～1,000の液状ないし固形の硬化剤が好ましい。これらのアミン系硬化剤をさらに詳しく例示すると、ポリアルキレンポリアミン、芳香族アミン、ポリアミドアミン等を挙げることができ、さらにこれらのアミンにエポキシ化合物を付加させたエポキシアダクト体、マンニッヒ変性体、カルボン酸によるアミド変性体等の

変性物を用いることもできる。

【0027】さらにこれらのアミン化合物をケトンで変性したケチミンタイプの硬化剤も使用することができ、これらの硬化剤のうち、ポリアミドとしては、具体的には、「ラッカマイドTD-966（商品名）」

（大日本インキ化学工業（株）製、アミン価150～190）などを挙げることができ、その他のアミン系硬化剤として、ケチミンタイプの変性脂環式ポリアミンである「アンカミンMCA（商品名）」（アンカーケミカル社製、アミン価250～350）など、エポキシアダクト系アミンである「PA-23（商品名）」（大竹明新化学（株）製、アミン価80～150）など、変性フェノールカミンである「カードライト541LV（商品名）」（アンカーケミカル社製、アミン価260～350）など、変性芳香族ポリアミンである「アデカハードナーEH101（商品名）」（旭電化（株）社製、アミン価400～500）など多種の化合物を例示することができる。これらのアミン系硬化剤のなかでは、ポリアミドアミンのエポキシアダクト、変性フェノールカミンが特に好ましい。

【0028】＜着色顔料＞本発明で用いられる着色顔料は、カーボンブラックを除く、従来公知の塗料配合用の着色顔料である。

【0029】着色顔料は、ビスフェノール型エポキシ樹脂塗料組成物（硬化剤を含む）中に、固形分換算で0.3～5重量%、好ましくは1.0～4.8重量%の割合で含有されている。

【0030】着色顔料としては、具体的には、酸化チタン等の白色顔料、黄鉛、黄色弁柄、ベンジジンエロー等の黄色顔料、赤口黄鉛、クロムバーミリオン等の橙色顔料、弁柄、パーマネントレッド4R等の赤色顔料、コバルトバイオレット等の紫色顔料、群青、シアニンブルー、コバルトブルー等の青色顔料、シアニングリーン、コバルトグリーン、クロムグリーン等の緑色顔料などが挙げられる。

【0031】これらの顔料は、1種または2種以上組み合わせ用いることができる。＜光透過性無機充填剤＞本発明で好ましく用いられる光透過性無機充填剤としては、具体的には、タルク、マイカ、シリカ、カリ長石、硫酸バリウムなどの粉末ないし粒状物が挙げられる。光透過性無機充填剤の平均粒子径は、通常、0.05～80μm、好ましくは0.5～20μmである。

【0032】光透過性無機充填剤は、ビスフェノール型エポキシ樹脂塗料組成物（硬化剤を含む）中に、充填剤容積濃度で25～50容積%、好ましくは30～40容積%の割合で含有している。この充填剤容積濃度は、乾燥塗膜中に含まれる光透過性無機充填剤の容積百分率である。

【0033】＜熱可塑性樹脂＞本発明で用いられるビスフェノール型エポキシ樹脂塗料組成物は、上記諸成分の

他に、さらに熱可塑性樹脂を含有していることが好ましい。この場合、この熱可塑性樹脂は、ビスフェノール型エポキシ樹脂と硬化剤との総量100重量部に対して、5～90重量部の量で配合されることが好ましい。

【0034】熱可塑性樹脂は、このビスフェノール型エポキシ樹脂塗料組成物の硬化時に、内部応力の緩和剤として作用し、下地や下塗り塗料層と、該エポキシ樹脂塗料を塗布硬化してなるプライマー層との付着性を向上させ、また、この熱可塑性樹脂は、溶剤可溶性であり、上塗り塗料中の溶剤により膨潤あるいは溶解されるため、上塗り塗料に対するこのプライマー層の付着性の向上や、該エポキシ樹脂塗料の塗装インターバル制限を延長（緩和）でき、該プライマー層上に塗布可能な各種上塗り塗料の適応種の拡大に寄与する。

【0035】このような熱可塑性樹脂としては、具体的には、（メタ）アクリル酸メチル系共重合体、（メタ）アクリル酸エチル系共重合体、（メタ）アクリル酸プロピル系共重合体、（メタ）アクリル酸ブチル系共重合体、（メタ）アクリル酸シクロヘキシル系共重合体等のアクリル系樹脂；塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、塩化ビニル-プロピオン酸ビニル共重合体、塩化ビニル-イソブチルビニルエーテル共重合体、塩化ビニル-イソプロピルビニルエーテル共重合体等の塩化ビニル系樹脂（塩ビ共重合体）；クマロンインデン樹脂；キシレン樹脂等の芳香族系石油樹脂；脂肪族系石油樹脂；塩化ゴム、塩素化ポリエチレン、塩素化ポリプロピレン等の塩素化ポリオレフィン；ステレン系樹脂；尿素アルデヒド縮合系樹脂；ケトン系樹脂；エステル基含有ペンタジエン共重合体などが挙げられる。中でも、アクリル系樹脂、塩化ビニル-イソブチルビニルエーテル共重合体、クマロンインデン樹脂、キシレン樹脂、エステル基含有ペンタジエン共重合体が好ましい。これらは、1種または2種以上用いることができる。

【0036】このような塩化ビニル-イソブチルビニルエーテル共重合体としては、BASF社製の「ラロフレックスLR8829（商品名）」、「ラロフレックスMP25（商品名）」、「ラロフレックスMP35（商品名）」、「ラロフレックスMP45（商品名）」等を挙げることができる。

【0037】＜エステル系可塑剤＞本発明で用いられるビスフェノール型エポキシ樹脂塗料組成物は、上記諸成分の他に、さらにエステル系可塑剤を含有していることが好ましい。この場合、このエステル系可塑剤は、ビスフェノール型エポキシ樹脂と硬化剤との総量100重量部に対して、5～90重量部の量で配合されることが好ましい。エステル系可塑剤は、上記熱可塑性樹脂と併用することもできる。

【0038】エステル系可塑剤は、このビスフェノール型エポキシ樹脂塗料組成物の硬化時に、内部応力の緩和

剤として作用し、下地や下塗り塗料層と、該エポキシ樹脂塗料を塗布硬化してなるプライマー層との付着性を向上させ、また、このエステル系可塑剤は、溶剤可溶性であり、上塗り塗料中の溶剤により膨潤あるいは溶解されるため、上塗り塗料に対するこのプライマー層の付着性の向上や、該エポキシ樹脂塗料の塗装インターバル制限を延長（緩和）でき、該プライマー層上に塗布可能な各種上塗り塗料の適応種の拡大に寄与する。

【0039】エステル系可塑剤としては、具体的には、リン酸トリブチル、リン酸トリフェニル、リン酸トリクレシル等のリン酸エステル；フタル酸ジメチル、フタル酸ジエチル、フタル酸ジブチル、フタル酸ジオクチル、フタル酸ジイソノニル、フタル酸ジウンデシル等のフタル酸エステル；オレイン酸ブチル、オレイン酸イソプロピル、オレイン酸アミル等の脂肪族一塩基酸エステル；セバシン酸ジブチル、セバシン酸ジイソオクチル、セバシン酸ジヘキシル等の脂肪族二塩基酸エステルなどが挙げられる。

【0040】＜その他の成分＞ビスフェノール型エポキシ樹脂塗料組成物中には、この他各種溶剤や硬化促進剤、タレ止剤、沈降防止剤など通常塗料に用いられる各種の材料が配合されていてもよい。

【0041】このようなビスフェノール型エポキシ樹脂塗料組成物は、通常、エポキシ樹脂成分を含有してなる組成物（I）と、硬化剤成分を含有してなる組成物（II）との2液型として、それぞれ別の容器に保管され、プライマーの塗布時にこれらは混合して用いられるか、2頭ガン等の混合噴霧器により塗装時に混合して用いられる。

【0042】なお、エポキシ樹脂用硬化剤として、エポキシ樹脂成分と貯蔵中は反応しないように変性された硬化剤（たとえばケチミンタイプのアミンブロック系硬化剤）を用いる場合には、ビスフェノール型エポキシ樹脂防食塗料組成物は、1液型として用いることができる。

【0043】このようなビスフェノール型エポキシ樹脂塗料組成物では、エポキシ樹脂成分と硬化剤成分は、通常、当量比で1：0.1～1：2で混合（配合）されることが好ましい。

【0044】このようなビスフェノール型エポキシ樹脂塗料組成物は、非タール系エポキシ樹脂からなるため、タール系エポキシ樹脂塗料と異なり、塗装時に皮膚がぶれや刺激を生ずることが少ない。

【0045】〔ウレタン樹脂塗料組成物〕本発明に係るウレタン樹脂塗料組成物は、実質的に微溶剤または無溶剤型の重防食塗料であり、ポリオールおよび／またはポリチオールと、ウレタン樹脂用ポリイソシアネート系硬化剤と、着色顔料と、光透過性無機充填剤とを含有しており、必要により、これらの成分の他に、熱可塑性樹脂等が含有されていてもよい。

【0046】＜ポリオール＞本発明で用いられるポリオ

ールとしては、具体的には、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、ブチレングリコール、ジブチレングリコール、トリブチレングリコール、ポリブチレングリコール、1,5-ペンタンジオール、ネオペンチルグリコール、1,6-ヘキサジオール、1,10-デカンジオール、アルカンジオール、シクロヘキサジメタノール等の2価アルコール；グリセロール、トリメチロールプロパン（TMP）、1,2,6-ヘキサントリオール、トリメチロールエタン、2,4-ジヒドロキシ-3-ヒドロキシメチルペンタン、1,1,1-トリス（ビスヒドロキシメチル）プロパン、2,2-ビス（ヒドロキシメチル）ブタノール-3等の3価アルコール；ペンタエリスリトール、ジグリセロール等の4価アルコール；アラビット、リビトール、キシリトール等の5価アルコール（ペンチット）；ソルビット、マンニット、ガラクトール、アロズルシット等の6価アルコール（ヘキシット）；ポリグリセロール、ポリテトラメチレングリコール等の多価ヒドロキシ化合物などの炭素原子数10程度までのポリグリコール化合物、および無水フタル酸、セバシン酸、脂肪酸、エポキシ樹脂等から誘導されるポリエステルポリオール、エポキシポリオール（アルカノールアミン変性エポキシ）、ポリエーテルポリオールまたはアクリルポリオールなどが挙げられる。

【0047】中でも、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,6-ヘキサジオール、グリセロール、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ポリエステルポリオール、アクリルポリオールが好ましい。

【0048】＜ポリチオール＞本発明で用いられるポリチオール（ポリメルカプト化合物）は、メルカプト基（-SH基）を2個以上有する化合物である。ポリチオールとしては、具体的には、1,3-プロパンジチオール、1,4-ブタンジチオール、1,6-ヘキサジチオール、2,3-ジメチルカプトプロパノール、トルオール-3,4-ジチオール、 $\alpha$ ,  $\alpha'$ -ジメチルカプト-p-キシロール、ジメルカプトエタン、ジエチレングリコールジメルカプタン、トリエチレングリコールジメルカプタン、ジチオカテコール、3-クロロチオカテコール、ジチオレゾルシン、ジメルカプトトルエン、キシリレンジメルカプタン、1,3,5-トリメルカプトベンゼン、ジメルカプトナフタリン、ジドデカンジチオール、ジチオールフェノール、4,4'-ジチオフェノール、2,2'-ジメチル-4,4'-チオジフェノール、ジメルカプトベンゾチアゾール、ジチオエリスリトールなどが挙げられる。

【0049】また上記以外のポリチオールの具体例として、脂肪族ポリオールとメルカプト低級脂肪酸とからなる完全エステルまたは部分エステルが挙げられる。上記脂肪族ポリオールとしては、具体的には、エチレングリ

コール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、ブチレングリコール、ジブチレングリコール、トリブチレングリコール、ポリブチレングリコール、1,5-ペンタンジオール、ネオペンチルグリコール、1,6-ヘキサジオール、1,10-デカンジオール、アルカンジオール、シクロヘキサジメタノール等の2価アルコール；グリセロール、トリメチロールプロパン（TMP）、1,2,6-ヘキサントリオール、トリメチロールエタン、2,4-ジヒドロキシ-3-ヒドロキシメチルペンタン、1,1,1-トリス（ビスヒドロキシメチル）プロパン、2,2-ビス（ヒドロキシメチル）ブタノール-3等の3価アルコール；ペンタエリスリトール、ジグリセロール等の4価アルコール；アラビット、リビトール、キシリトール等の5価アルコール（ペンチット）；ソルビット、マンニット、ガラクトール、アロズルシット等の6価アルコール（ヘキシット）などが挙げられる。中でも、グリセロール、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトールが好ましい。

【0050】また、ビスフェノールAグリシジルエーテル、水添ビスフェノールAグリシジルエーテル、ビスフェノールFグリシジルエーテル、ノボラック型エポキシ等のグリシジルエーテル類も用いることができる。

【0051】また、上記メルカプト低級脂肪酸としては、具体的には、メルカプト酢酸、メルカプトプロピオン酸、メルカプトサリチル酸、メルカプトグリコール酸、N-(2-ヒドロキシエチル)チオグリコール酸、メルカプトコハク酸、メルカプトリンゴ酸などが挙げられる。中でも、メルカプト酢酸（ $\text{HSCH}_2\text{COOH}$ ）、メルカプトプロピオン酸が好ましい。

【0052】本発明で特に好ましく用いられるポリチオールは、ペンタエリスリトールとメルカプト酢酸またはメルカプトプロピオン酸、もしくはトリメチロールプロパンとメルカプト酢酸またはメルカプトプロピオン酸とからなる2～4個のメルカプト基を有するエステルである。

【0053】なお、1個のメルカプト基を有するチオール化合物は、希釈剤として、もしくは可塑剤として使用することができる。本発明においては、溶剤を使用する必要がなく、かつ、臭気がないか、もしくは少ないポリチオールを用いることが望ましい。

【0054】＜ポリイソシアネート系硬化剤＞本発明でポリイソシアネート系硬化剤として用いられるポリイソシアネートとしては、具体的には、ヘキサメチレンジイソシアネート（HDI）、キシリレンジイソシアネート（XDI）、1,3-ビス（イソシアナトメチル）シクロヘキサン（水素化XDI、H6XDI）、トリレンジイソシアネート（TDI）、ジフェニルメタンジイソシアネート（MDI）、4,4'-ビス（イソシアナトシクロヘキシ

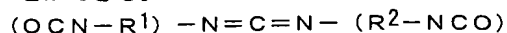


ル)メタン(水素化MDI)、ナフチレンジイソシアネート(NDI)、イソフロレンジイソシアネート(IPDI)、メタキシリレンジイソシアネート(MXDI)、リジンイソシアネート(2,6-ジイソシアネートメチルカプロエート)(LDI)、メチルシクロヘキサン-2,4(or2,6)-ジイソシアネート(水素化TDI or HTDI)、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート(TMDI)、ダイマー酸ジイソシアネート(DDI)、トリレンジイソシアネート(TODI)、p-フェニレンジイソシアネート、トランスシクロヘキサン-1,4-ジイソシアネート、テトラメチルキシリレンジイソシアネート(TMxDI)等のジイソシアネート類；トリフェニルメタントリイソシアネート、トリス(イソシアネートフェニル)チオホスフェート、リジンエステルトリイソシアネート、1,6,11-ウンデカントリイソシアネート、1,8-ジイソシアネート-4-イソシアネートメチルオクタン、1,3,6-ヘキサメチレントリイソシアネート、ビスシクロヘプタントリイソシアネート等のトリイソシアネート類などが挙げられる。

【0055】以上に記載されたイソシアネートから誘導されるヌレート体、もしくはアダクト体等も硬化剤として用いることができる。また、上記以外のポリイソシアネートの具体例として、次のようなカルボジイミド型ポリイソシアネートが挙げられる。このカルボジイミド型ポリイソシアネートは、 $-N=C=N-$ 基を1個以上有し、具体的には、カルボジイミド型ジフェニルメタンジイソシアネート、カルボジイミド型トリレンジイソシアネート、カルボジイミド型ジメチルピフェニレンジイソシアネート、カルボジイミド型キシリレンジイソシアネート、カルボジイミド型ナフタレンジイソシアネート、カルボジイミド型ヘキサメチレンジイソシアネート、カルボジイミド型イソフロレンジイソシアネート、カルボジイミド型水添キシリレンジイソシアネート、カルボジイミド型水添ジフェニルメタンジイソシアネートなどが挙げられる。

【0056】本発明で好ましく用いられるポリイソシアネートは、カルボジイミド型ジフェニルメタンジイソシアネート、カルボジイミド型トリレンジイソシアネート、カルボジイミド型ジメチルピフェニレンジイソシアネート、カルボジイミド型ヘキサメチレンジイソシアネートである。特にカルボジイミド型ジフェニルメタンジイソシアネートが好ましく用いられる。

【0057】なお、 $-N=C=N-$ 基を1個有するカルボジイミド型ポリイソシアネートは、下記の式で表わすことができる。



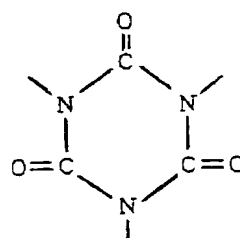
[式中の $(OCN-R^1)$ 、 $(R^2-NCO)$ は、ポリイソシアネートである。]

さらに、上記ポリイソシアネート以外のポリイソシアネートの具体例として、(1) 3価以上の脂肪族多価アルコ

ール(i)とトリレンジイソシアネート(TDI)、キシリレンジイソシアネート(XDI)、メタキシリレンジイソシアネート(MXDI)、ヘキサメチレンジイソシアネート(HDI or HMDI)、イソフロレンジイソシアネート(IPDI)、またはビス(イソシアネートメチル)シクロヘキサン(ii)とのアダクト、および(2)ヘキサメチレンジイソシアネート(HDI or HMDI)、イソフロレンジイソシアネート(IPDI)、またはビス(イソシアネートメチル)シクロヘキサンからなる、下記式(1)：

【0058】

【化1】



..... (1)

【0059】で示される環を有するイソシアヌレート構造体(ヌレート構造体)を挙げることができる。上記アダクトの構成成分として用いられる3価以上の脂肪族多価アルコール(i)としては、具体的には、グリセロール、トリメチロールプロパン(TMP)、1,2,6-ヘキサントリオール、トリメチロールエタン、2,4-ジヒドロキシ-3-ヒドロキシメチルペンタン、1,1,1-トリス(ビスヒドロキシメチル)プロパン、2,2-ビス(ヒドロキシメチル)ブタノール-3等の3価アルコール；ペンタエリスリトール、ジグリセロール等の4価アルコール；アラビット、リビトール、キシリトール等の5価アルコール(ペンチット)；ソルビット、マンニット、ガラクトール、アロズルシット等の6価アルコール(ヘキシット)などが挙げられる。中でも、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトールが特に好ましい。

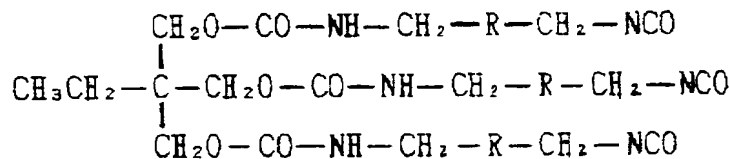
【0060】また、上記アダクトの構成成分として用いられるトリレンジイソシアネート(TDI)、キシリレンジイソシアネート(XDI)、メタキシリレンジイソシアネート(MXDI)、ヘキサメチレンジイソシアネート(HDI or HMDI)、イソフロレンジイソシアネート(IPDI)、ビス(イソシアネートメチル)シクロヘキサン(水素化XDI、H6XDI)(ii)の中でも、1,3-ビス(イソシアネートメチル)シクロヘキサン、トリレンジイソシアネート(TDI)、キシリレンジイソシアネート(XDI)が好ましい。

【0061】本発明で用いられる上記(1)のアダクトは、上記のような3価以上の脂肪族多価アルコール(i)とビス(イソシアネートメチル)シクロヘキサン等(ii)とを付加重合することにより得られる。

【0062】本発明で好ましく用いられるアダクトとしては、たとえば下記の式で表わされる化合物などが挙げられる。

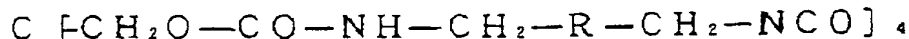
【0063】  
【化2】

(1) TMPと水素化XDIとのアダクト



【式中のR：1,3-シクロヘキシレン基】

(2) ペンタエリスリトールと水素化XDIとのアダクト



【式中のR：1,3-シクロヘキシレン基】

【0064】本発明でポリイソシアネートとして用いられるイソシアヌレート構造体（ヌレート構造体）は、分子中に、前記式(1)で示される環を1個または2個以上有する。

【0065】本発明で用いられるイソシアヌレート構造体は、たとえば上述したビス（イソシアネートメチル）シクロヘキサン（水素化XDI、H6 XDI）の三量体化反応、五量体化反応、七量体化反応を行なうことにより得られる。

【0066】本発明においては、ウレタン樹脂塗料組成物に含まれるポリオールおよび／またはポリチオール、ポリイソシアネートの各成分は、ポリイソシアネートに含まれるイソシアネート基の当量と、ポリオールに含まれる水酸基の当量およびポリチオールに含まれるチオール基の当量の合計量との比〔NCO基／（OH基+SH基）〕が通常0.1～5、好ましくは0.2～4、さらに好ましくは0.5～3、特に好ましくは0.7～2の範囲内になる量で用いられる。

【0067】また、ポリイソシアネートとしてカルボジイミド型イソシアネート以外のポリイソシアネートとともに、上記のようなカルボジイミド型ポリイソシアネートを併用する場合、カルボジイミド型イソシアネートは、これらのポリイソシアネートの合計量100重量部に対して、通常1重量部以上200重量部未満、好ましくは5重量部以上150重量部未満、さらに好ましくは20重量部以上100重量部未満の量で用いられる。

【0068】カルボジイミド型ポリイソシアネートを上記のような量で用いると、急速に硬化して塗膜を形成し得るポリウレタン塗料が得られる。上記のようなポリオールおよび／またはポリチオールとポリイソシアネートとを含有するウレタン樹脂塗料組成物は、ポットライフ

が長いため、取り扱い易い。

【0069】＜着色顔料＞本発明で用いられる着色顔料は、カーボンブラックを除く、従来公知の塗料配合用の着色顔料であり、上述したビスフェノール型エポキシ樹脂塗料組成物を構成する着色顔料と同じである。

【0070】着色顔料は、ウレタン樹脂塗料組成物（硬化剤を含む）中に、固形分換算で0.3～5重量%、好ましくは1.0～4.8重量%の割合で含有されている。

＜光透過性無機充填剤＞本発明で用いられる光透過性無機充填剤は、上述したビスフェノール型エポキシ樹脂塗料組成物を構成する光透過性無機充填剤と同じである。

【0071】光透過性無機充填剤は、ウレタン樹脂塗料組成物（硬化剤を含む）中に、25～50容積%（充填剤容積濃度）、好ましくは30～40容積%の割合で含有している。

【0072】＜熱可塑性樹脂＞本発明に係るウレタン樹脂塗料組成物は、上記諸成分の他に、さらに熱可塑性樹脂を含有していることが好ましい。この熱可塑性樹脂は、上述したビスフェノール型エポキシ樹脂塗料組成物を構成することがある熱可塑性樹脂と同じである。この熱可塑性樹脂は、ウレタン樹脂とイソシアネート系硬化剤との総量100重量部に対して、5～90重量部の量で配合されることが好ましい。

【0073】熱可塑性樹脂は、このウレタン樹脂塗料組成物の硬化時に、内部応力の緩和剤として作用し、下地や下塗り塗料層と、該ウレタン樹脂塗料を塗布硬化してなるプライマー層との付着性を向上させ、また、この熱可塑性樹脂は、溶剤可溶性であり、上塗り塗料中の溶剤により膨潤あるいは溶解されるため、上塗り塗料に対するこのプライマー層の付着性の向上や、該ウレタン樹脂

塗料の塗装インターバル制限を延長（緩和）でき、該プライマー層上に塗布可能な各種上塗り塗料の適応種の拡大に寄与する。

【0074】＜エステル系可塑剤＞本発明に係るウレタン樹脂塗料組成物は、上記諸成分の他に、さらにエステル系可塑剤を含有していることが好ましい。このエステル系可塑剤は、上述したビスフェノール型エポキシ樹脂塗料組成物を構成することがあるエステル系可塑剤と同じである。このエステル系可塑剤は、ウレタン樹脂とポリイソシアネート系硬化剤との総量100重量部に対して、5～90重量部の量で配合されることが好ましい。エステル系可塑剤は、上記熱可塑性樹脂と併用することもできる。エステル系可塑剤は、このウレタン樹脂塗料組成物の硬化時に、内部応力の緩和剤として作用し、下地や下塗り塗料層と、該ウレタン樹脂塗料を塗布硬化してなるプライマー層との付着性を向上させ、また、このエステル系可塑剤は、溶剤可溶性であり、上塗り塗料中の溶剤により膨潤あるいは溶解されるため、上塗り塗料に対するこのプライマー層の付着性の向上や、該ウレタン樹脂塗料の塗装インターバル制限を延長（緩和）でき、該プライマー層上に塗布可能な各種上塗り塗料の適応種の拡大に寄与する。

【0075】＜その他の成分＞本発明に係るウレタン樹脂塗料組成物中には、この他各種溶剤や硬化促進剤、タレ止剤、沈降防止剤など通常塗料に用いられる各種の材料が配合されていてもよい。

【0076】このようなウレタン樹脂塗料組成物は、通常、ポリオールおよび／またはポリチオール成分を含有してなる組成物（I）と、ポリイソシアネート系硬化剤成分を含有してなる組成物（II）との2液型として、それぞれ別の容器に保管され、プライマーの塗布時にこれらは混合して用いられるか、2頭ガン等の混合噴霧器により塗装時に混合して用いられる。

#### 【0077】塗装方法

本発明に係る塗料組成物を用いた塗装方法、たとえば船舶外板の塗装方法では、船舶の船底部外板（イ）、または船舶の船底部および水線部の外板（ロ）の表面、あるいは船底部、水線部および外舷部を含む外板全体の表面に、下塗り防食塗料（プライマー）として、下記のようなビスフェノール型エポキシ樹脂（非タール系エポキシ樹脂）防食塗料組成物、またはウレタン樹脂防食塗料組成物を、所望の乾燥塗膜厚  $t_0$   $\mu\text{m}$  での隠蔽率が0.94以上1未満、好ましくは0.94～0.96であり、乾燥塗膜厚  $t_0/2$   $\mu\text{m}$  での隠蔽率が0.70～0.90、好ましくは0.70～0.85（ $t_0$  は、100～300）になるように調整し、該防食塗料組成物の前記外板表面に塗装された所望の厚さ  $t_0$   $\mu\text{m}$  の乾燥塗膜と、外板表面との色差（ $\Delta E$ ）を100とすると、塗装部のウェット状態の塗膜と外板表面との色差（ $\Delta E$ ）を観察し、該色差（ $\Delta E$ ）が90以上となるように、防

食塗料組成物の塗布量を制御して塗装し、好ましくは乾燥させ、次いで、上記のようにしてプライマー処理された部分（防食塗料組成物の塗膜）に、さらに下記のような非有機錫系加水分解性防汚塗料を塗布している。

【0078】本発明に係る防食塗料組成物によれば、着色顔料および光透過性無機充填剤の種類およびその含有量により防食塗料組成物の乾燥塗膜の隠蔽率を調整することができる。本発明においては、防食塗料組成物中の着色顔料の含有量を従来より大幅に減らし、隠蔽力を小さくしているため、100  $\mu\text{m}$  あるいは40  $\mu\text{m}$  より小さい膜厚変化により隠蔽率の変化を識別することができ、乾燥塗膜厚  $t_0$   $\mu\text{m}$  での隠蔽率が0.94以上1未満に調整する。また、防食塗料組成物の乾燥塗膜の所望の厚さ（ $t_0$   $\mu\text{m}$ ）を、100～300  $\mu\text{m}$  としたのは、船舶における重防食性能の確保のためである。

【0079】上記塗装部のウェット状態の塗膜と外板表面との色差（ $\Delta E$ ）は、通常、予め作製した所望の厚さの標準色見本板と、塗装部のウェット状態の塗膜とを目視観察することにより行なわれるが、この目視観察は、直接行なうことができるし、また、これらの色差が対比できる光学的測定装置等を用いて行なうこともできる。

【0080】上記隠蔽率は、JIS K 5400 7.2 隠ぺい率の測定方法に従って測定される。本発明に係る塗料組成物は、各種上塗り塗料との密着性に優れているが、特に船体各部の上塗り塗料として好ましく用いられるものを以下に例示する。

【0081】すなわち、まず本発明に係る塗料組成物を、船舶の各部のうちで海水と接触する船底部の外板（イ）、または船底部および水線部の外板（ロ）の表面に、好ましくは船舶の船底部、水線部および外舷部を含む外板全体の表面にプライマー（重防食塗料）として塗布し、次いでこのプライマー塗膜上にさらに下記のような非有機錫系加水分解性防汚塗料を塗布することがプライマー層と防汚塗料層との層間接着性に優れるため好ましい。

【0082】この非有機錫系加水分解性防汚塗料としては、(i) トリアルキルシリルエステル共重合体、あるいは、(ii) ビニル系樹脂の少なくとも1つの側鎖末端部に、金属エステル結合たとえば銅エステル結合を介して有機酸が結合した樹脂たとえば不飽和カルボン酸銅塩成分含有共重合体、(iii)（メタ）アクリル酸ヒドロキシ亜鉛共重合体または亜鉛原子に結合したヒドロキシ基不含の（メタ）アクリル酸亜鉛共重合体などの重合性不飽和カルボン酸亜鉛塩成分含有共重合体等が含まれたものが挙げられる。

【0083】これらのうちで、本発明で好ましく用いられるトリアルキルシリルエステル共重合体（i）、ビニル系樹脂（ii）および重合性不飽和カルボン酸亜鉛塩成分含有共重合体（iii）についてさらに詳説する。

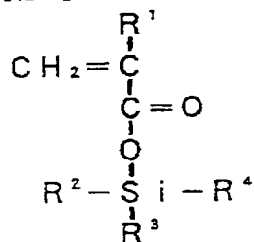
【0084】＜トリアルキルシリルエステル共重合体

(i) >このトリアルキシルシリルエステル共重合体は、重合性不飽和カルボン酸のトリアルキシルシリルエステルから誘導される成分単位を20～65重量%の量で有し数平均分子量(M<sub>n</sub>)が1000～50000である。

【0085】このトリアルキシルシリルエステルは、例えば、下記式(II)：

【0086】

【化3】



..... (II)

【0087】で表わされる。この式(II)中、R<sup>1</sup>は、水素原子またはメチル基等のアルキル基を表わし、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>およびR<sup>4</sup>は、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等の炭素原子数が1～18個程度のアルキル基を表わし、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>およびR<sup>4</sup>は互いに異なってもよく同一であってもよい。このようなトリアルキシルシリルエステルとしては、具体的には、たとえば、(メタ)アクリル酸トリメチルシリルエステル、(メタ)アクリル酸トリエチルシリルエステル、(メタ)アクリル酸トリスプロピルシリルエステル、(メタ)アクリル酸トリブチルシリルエステル等のようにR<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>およびR<sup>4</sup>が同一のトリアルキシルシリルエステル、(メタ)アクリル酸ジメチルプロピルシリルエステル、(メタ)アクリル酸モノメチルジプロピルシリルエステル、(メタ)アクリル酸メチルエチルプロピルシリルエステル等のようにR<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>およびR<sup>4</sup>のうちの1部または全部が互いに異なったトリアルキシルシリルエステルなどが挙げられる。

【0088】本発明においては、このようなトリアルキシルシリルエステルを1種単独で用いてもよく、また2種以上組み合わせて用いてもよい。このようなトリアルキシルシリルエステルの中では、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>およびR<sup>4</sup>のうちの少なくとも1つのアルキル基の炭素原子数が3以上であるものが好ましく、さらには、この3つのアルキル基の炭素原子数がすべて3以上であるものが好ましく、またR<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>およびR<sup>4</sup>の総炭素原子数が5～21程度のものが好ましい。このようなトリアルキシルシリルエステルのうちでは、特にトリアルキシルシリルエステル合成の容易性、あるいはこのようなトリアルキシルシリルエステルを用いてなる防汚塗料組成物の造膜性、貯蔵安定性、研掃性の制御のし易さなどを考慮すると、(メタ)アクリル酸トリブチルシリルエステルまたはトリスプロピルシリルエステル共重合体が最も好ましく用いられ

る。

【0089】このようなトリアルキシルシリルエステルと共重合されるモノマー(コモノマー)としては、任意の重合性不飽和化合物(エチレン性不飽和単量体)を用いることができ、このような重合性不飽和化合物としては、具体的には、例えば、(メタ)アクリル酸メチルエステル、(メタ)アクリル酸エチルエステル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシルエステル、(メタ)アクリル酸シクロヘキシルエステル、(メタ)アクリル酸メトキシエチルエステル等の(メタ)アクリル酸アルキルエステル、スチレン、α-メチルスチレン等のスチレン類、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル等のビニルエステル類などを挙げることができ、好ましくは、メタクリル酸メチルエステル(MMA)が用いられる。このようなMMAは、コモノマー(エチレン性不飽和単量体)中に、通常、30重量%以上、好ましくは、50重量%以上の量で含まれていることが好ましい。

【0090】この(メタ)アクリル酸アルキルエステル等のような重合性不飽和化合物から誘導される成分単位と、トリアルキシルシリルエステルから誘導される成分単位とは、共重合体中においては、原料として用いられた各モノマーのエチレン結合が解裂して通常ランダムに結合している。

【0091】このような皮膜形成性共重合体中には、上述したように1種または2種以上の上記のような重合性不飽和カルボン酸のトリアルキシルシリルエステルから誘導される成分単位(トリアルキシルシリルエステル成分単位)が含まれているが、このようなトリアルキシルシリルエステル成分単位は、その合計量として20～65重量%の量で、好ましくは30～55重量%の量で該共重合体中に含有されていると、この防汚塗料組成物から長期防汚性に優れた防汚塗膜が得られるため好ましい。

【0092】また、この共重合体のGPC測定による数平均分子量(M<sub>n</sub>)は、1000～50000、好ましくは2000～20000、さらに好ましくは2500～15000、特に好ましくは3000～12000であり、また重量平均分子量(M<sub>w</sub>)は、通常1000～150000、好ましくは2000～60000、さらに好ましくは3000～30000であることが望ましく、またこの共重合体の分子量分布(M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>)は、通常1.0～4.0、好ましくは1.0～3.0、特に好ましくは1.0～2.5であることが望ましい。またこの共重合体のガラス転移温度(T<sub>g</sub>)は、通常15～80℃、好ましくは25～80℃、さらに好ましくは30～70℃、特に好ましくは35～60℃であることが望ましく、またこの共重合体の例えば50%キシレン溶液における粘度(25℃)は、通常30～1000cPs、好ましくは40～600cPsであることが望ましい。

【0093】このような被膜形成性共重合体を調製する

には、例えば通常窒素気流中などの不活性雰囲気下、キシレン等の有機溶媒中で、トリブチルシリルメタクリレート等のトリアルキルシリルエステルと、モノマー類中にメチルメタクリレートが50重量%以上（例：80重量%）の量で含有された重合性不飽和化合物とを、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル等のアゾ系あるいは過酸化物系などの重合開始剤、必要に応じてn-オクチルメルカプタンなどの重合調整剤などの存在下に、2～12時間程度、50～120℃程度の温度でラジカル重合等の方法にて反応させればよい。

【0094】このようにして得られた被膜形成性共重合体には、用いられた各モノマー量に対応する量で各成分単位が含まれている。

<ビニル系樹脂(ii)>本発明で非有機錫系加水分解性防汚塗料に好ましく含有されるビニル系樹脂(ii)は、少なくとも1つの側鎖末端部に、金属エステル結合を介して有機酸が結合したビニル系樹脂である。

【0095】このようなビニル系樹脂(ii)としては、特開平8-73536号公報、特公平7-108927号公報、特公平7-68458号公報、特公平7-64985号公報等に記載のビニル系樹脂を挙げることができる。

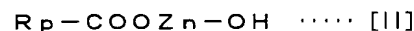
【0096】このようなビニル系樹脂(ii)は、例えば、特開平8-73536号公報に記載されているように、エステルのアルコール残基が主鎖末端から2～4番目の炭素上に少なくとも1個の側鎖を有する炭素原子数4以上の分岐アルキル基または炭素原子数6以上のシクロアルキル基である（メタ）アクリル酸エステル(a)と、重合性不飽和有機酸単量体(b)と、中性重合性不飽和単量体(c)とを共重合して基体樹脂を合成し、この基体樹脂の酸基（例：-COOH、-SO<sub>3</sub>H）に、金属酸化物、水酸化物、塩化物、硫化物等の金属化合物と、有機酸である1塩基性有機酸（例：酢酸、ナフテン酸）とを同時に反応させるか、あるいは上記基体樹脂に1塩基性有機酸の金属塩を反応させることにより製造できる。

【0097】上記（メタ）アクリル酸エステル(a)としては、例えば、（メタ）アクリル酸t-ブチル、（メタ）アクリル酸シクロヘキシル等が挙げられ、重合性有機酸単量体(b)としては、例えば、（メタ）アクリル酸、マレイン酸、p-スチレンスルホン酸等が挙げられ、中性重合性不飽和単量体(c)としては、例えば、エチレン、（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチル等が挙げられる。上記金属化合物を構成する金属としては、2価以上の金属、例えばCu、Zn、Mn、Ca、Fe、Al、Te、Ba等が挙げられる。

【0098】<重合性不飽和カルボン酸亜鉛塩成分含有共重合体(iii)>この重合性不飽和カルボン酸亜鉛塩成分含有共重合体(iii)としては、(a)（メタ）アクリル酸ヒドロキシ亜鉛塩系共重合体と、(b)金属原子に結合したヒドロキシ基不含の（メタ）アクリル酸亜鉛塩系共

重合体が好ましく用いられる。

【0099】この（メタ）アクリル酸ヒドロキシ亜鉛塩系共重合体（ヒドロキシ亜鉛（メタ）アクリレート系共重合体）(a)は、ビニル成分として長期微水溶性を有し塗膜に長期防汚性を付与する働きを有し、この（メタ）アクリル酸ヒドロキシ亜鉛塩系共重合体としては、特開平8-209005号公報、特開平9-286933号公報に記載されているような式、



（式[I]中、R<sub>p</sub>は基体樹脂を示す。）で表される分子内に金属カルボキシレートに有する樹脂 [I] であることが好ましい。

【0100】このように式[I]で表される、分子内にカルボキシル基を有する樹脂 [I] としての（メタ）アクリル酸ヒドロキシ亜鉛塩系共重合体は、分子内にカルボキシル基を有する樹脂に、2価の亜鉛の酸化物あるいは水酸化物を少量の水の存在下で反応させることにより得ることができる。

【0101】このような反応の際には、亜鉛の酸化物あるいは水酸化物は、上記樹脂中のカルボキシル基1モルに対して0.1～1モルの量で用いられ、また水は、カルボキシル基1モルに対して0.1～1モルの量で用いられる。

【0102】上記樹脂 [I] のより具体的な合成法としては、特開平9-286933号公報に記載されているように、分子内にカルボキシル基を有する樹脂に、該樹脂の0.5～5重量%の量の水と、付加させたい2価の亜鉛の酸化物あるいは水酸化物とを添加し、さらに必要により極少量の混濁防止用の極性溶媒をも添加し、50～200℃の温度で1～20時間反応させればよい。

【0103】分子内にカルボキシル基を有する樹脂としては、好ましくは（メタ）アクリル酸等のカルボキシル基含有モノマーと、アクリル酸アルキルエステル（例：メタアクリル酸メチル、アクリル酸エチル）やスチレン等の他のビニル系モノマーとを共重合してなるビニル系重合体が用いられる。なお、カルボキシル基を含有する限り、これ以外の種々のビニル重合体、ポリエステル、ポリウレタン、天然樹脂なども使用可能である。

【0104】極性溶媒としては、ブタノール等のアルコール系、ケトン系、エステル系、エーテル系のものが用いられる。このようにして得られる（メタ）アクリル酸ヒドロキシ亜鉛塩系共重合体の数平均分子量は、通常、1,000～50,000、好ましくは3,000～20,000であり、ガラス転移温度(T<sub>g</sub>)は、-10℃～+60℃、好ましくは+10～+40℃であり、酸価は、80～200である。

【0105】この（メタ）アクリル酸ヒドロキシ亜鉛塩系共重合体(a)は、防汚塗料組成物中に、樹脂分として、通常、1～99重量%、好ましくは10～70重量%の量で含まれていることが好ましい。この（メタ）ア

クリル酸ヒドロキシ亜鉛塩系共重合体が、防汚塗料組成物中に1～99重量%、さらには10～70重量%の範囲で含まれていると、塗膜表面の長期間にわたる安定した消耗性と防汚性に優れるようになる傾向がある。

【0106】本発明で用いられる亜鉛原子に結合したヒドロキシ基を含有していない(メタ)アクリル酸亜鉛塩系共重合体(b)は、ビヒクル成分として長期微水溶性を有し塗膜に長期防汚性を付与する働きを有し、この(メタ)アクリル酸亜鉛塩系共重合体としては、特開平5-171066号公報に記載されているような、重合性単量体の(メタ)アクリル酸亜鉛塩(i)、および該(メタ)アクリル酸亜鉛と共重合可能な水酸基および/またはアミノ基を有する単量体(d)、およびこれら単量体(i)、(d)と共重合可能な「他の単量体」(h)を共重合してなり、(メタ)アクリル酸亜鉛塩(i)から誘導される成分単位が通常2～30重量%、水酸基および/またはアミノ基を有する単量体(d)から誘導される成分単位が2～30重量%、他の単量体(h)から誘導される成分単位が残部量すなわち40～96重量%((i)+(d)+(h)の合計は100重量%)で含まれているものが挙げられる。

【0107】このような(メタ)アクリル酸亜鉛塩としては、具体的には、メタアクリル酸亜鉛： $[(CH_2=C(CH_3)-COO-)_2Zn]$ 、アクリル酸亜鉛： $[(CH_2=CH-COO-)_2Zn]$ 等が挙げられる。

【0108】水酸基および/またはアミノ基を有するビニル系単量体(d)としては、水酸基およびアミノ基のうちのいずれかを1個以上有していれば、単量体であっても2～3量体等であってもよく、具体的には、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、3-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート等の水酸基を1個有するものが挙げられる。その他、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートとエチレンオキシド、プロピレンオキシド、 $\gamma$ -ブチラクトン、 $\epsilon$ -カプロラクトン等との付加物；2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート等の2～3量体；グリセロール(メタ)アクリレート等の水酸基を複数個有する単量体等が挙げられる。

【0109】アミノ基を有する単量体としては、第1級～第3級のいずれであってもよく、(メタ)アクリルアミド、ブチルアミノエチル(メタ)アクリレート等の第1～第2級アミノ基含有単量体；ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリレート、ジメチルアミノブチル(メタ)アクリレート、ジブチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジメチルアミノエチル(メタ)アクリルアミド、ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミド等が挙げられる。その

他、ビニルピロリドン、ビニルピリジン、ビニルカルバゾール等の複素環族系塩基性単量体等が挙げられる。

【0110】上記(メタ)アクリル酸亜鉛塩(i)あるいは単量体(d)のうちの少なくともいずれかと共重合可能な「他の単量体」(h)としては、脂肪族系、脂環族系、芳香族系等のいずれであってもよく、(メタ)アクリル酸エステル類のものとしては、具体的には、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、n-プロピル(メタ)アクリレート、i-プロピル(メタ)アクリレート、n-ブチル(メタ)アクリレート、i-ブチル(メタ)アクリレート、t-ブチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、ステアリル(メタ)アクリレート、グリシジル(メタ)アクリレート等の脂肪族系の単量体；シクロヘキシル(メタ)アクリレート、イソボルニル(メタ)アクリレート、等の脂環族系の単量体；フェニル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート等の芳香族系単量体等が挙げられる。

【0111】その他、(メタ)アクリル酸、イタコン酸、マレイン酸、コハク酸等のカルボン酸類や、これらのカルボン酸類から誘導されるエステル類；スチレン、ビニルトルエン、 $\alpha$ -メチルスチレン、(メタ)アクリロニトリル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル等が挙げられる。

【0112】このような単量体(i)、(d)、(h)は、それぞれ1種または2種以上組み合わせ用いることができる。このような単量体(i)、(d)、(h)が共重合されてなる(メタ)アクリル酸亜鉛塩系共重合体の数平均分子量は、通常5,000～100,000程度であり、ガラス転移温度(T<sub>g</sub>)は、-20℃～+50℃程度である。

【0113】この(メタ)アクリル酸亜鉛塩系共重合体(b)は、防汚塗料組成物中に、樹脂分として、通常、1～99重量%、好ましくは10～70重量%の量で含まれていることが好ましい。この(メタ)アクリル酸亜鉛塩系共重合体が、防汚塗料組成物中にこの範囲内で含まれる場合、塗膜表面の安定した長期にわたる消耗性、および防汚性に優れる傾向にある。

【0114】このような(メタ)アクリル酸亜鉛塩系共重合体を製造するには、特開平5-171066号公報に記載の方法に準ずればよく、例えば上記共重合体中の各成分単位量に対応する量の上記(メタ)アクリル酸亜鉛塩(i)、水酸基および/またはアミノ基を有する単量体(d)、およびこれら単量体(i)、(d)と共重合可能な「他の単量体」(h)を、トルエン等の有機溶剤と混合し、ラジカル重合開始剤の存在下に60～180℃の温度で5～14時間溶液重合等すればよい。

#### 【0115】外舷部用上塗り塗料

外舷部用上塗り塗料としては、油性(アルキッド)系、フタル酸樹脂系、塩素化ポリオレフィン系(塩化ゴム

系)、ビニル系、アクリル系、エポキシ系、ウレタン系、シリコンアルキッド系、アクリルシリコン系、フッ素樹脂系等の上塗り塗料を挙げることができる。

【0116】本発明に使用される外舷部用上塗り塗料としては、耐候性、付着性、経済性等を考慮し、ウレタン系、エポキシ系、アクリル系又は塩素化ポリオレフィン系(塩化ゴム系)塗料であることが好ましく、このような外舷部用上塗り塗料としては、「ユニマリン(商品名)」(中国塗料(株)製、イソシアネート架橋型2液型ウレタン樹脂系上塗塗料)、「エピコンマリン上塗(商品名)」、「エピコンマリンHB(商品名)」(中国塗料(株)製、変性ポリアミドアミン架橋型2液型エポキシ樹脂系上塗塗料)、「ラバックス上塗(商品名)」(中国塗料(株)製、塩素化ポリオレフィン系上塗塗料)、「アクリ700上塗(商品名)」(中国塗料(株)製、アクリル樹脂系上塗塗料)等を挙げることができる。

#### 【0117】水線部用上塗り塗料

水線部用上塗り塗料としては、前述の外舷部用上塗り塗料の項で挙げた各種塗料を用いることができると共に、非有機錫系防汚塗料を用いることもできる。

【0118】船舶外板部のような、船舶の浮き沈みにより水中浸漬と空中暴露が繰り返される乾湿交互の厳しい環境下では、耐水性、耐候性、防食性、必要に応じて防汚性が求められるため、これらの中でもウレタン系、エポキシ系、アクリル系、塩素化ポリオレフィン系(塩化ゴム系)塗料または非有機錫系防汚塗料を用いることが好ましい。

【0119】これらの水線部用上塗り塗料としては、イソシアネート架橋型2液型ウレタン樹脂系上塗塗料の「ユニマリン(商品名)」(中国塗料(株)製)、変性ポリアミドアミン架橋型2液型エポキシ樹脂系上塗塗料の「エピコンマリン上塗(商品名)」(中国塗料(株)製)、「エピコンマリンHB(商品名)」(中国塗料(株)製)、塩素化ポリオレフィン系上塗塗料の「ラバックス上塗(商品名)」(中国塗料(株)製)、アクリル樹脂系上塗塗料の「アクリ700上塗(商品名)」(中国塗料(株)製)等が挙げられる。

【0120】本発明で用いられる上記の各塗料には、通常船舶外板塗料に配合されるような成分、例えば、防汚剤、可塑剤、加水分解調整剤、顔料、溶剤、粘度調整剤、その他の添加剤等が含まれていてもよい。

【0121】本発明では、上述したプライマー等の各塗料を塗布硬化してなる塗膜(硬化膜)を、船舶の外板表面に形成するには、例えば、エアレスプレー、エアースプレー、刷毛塗り、ローラー塗りなど常法によればよい。なお、上記プライマー処理に先立ち、必要により、錆、油脂、水分、塵埃、スライム、塩分、などの外板表面付着物を清掃・除去してもよい。また、上記塗料は、シンナー等で適宜濃度に希釈して用いてもよい。

【0122】また、このような塗料の塗布量は、船舶の種類、塗り重ねられる塗料の種類・組合わせなどにもより異なり一概に決定されないが、船舶の外板表面全体に塗布されるビスフェノール型エポキシ樹脂防食塗料組成物またはウレタン樹脂防食塗料組成物(プライマー)は、例えば150~800g/m<sup>2</sup>の量で、160~600μm厚程度に塗布され、その乾燥膜厚は、100~300μm程度であり、該船舶外板の船底部および水線部の該プライマー層上に塗布される非有機錫系加水分解性防汚塗料は、例えば200~800g/m<sup>2</sup>の量で、50~500μm厚程度に塗布され、その乾燥膜厚は、30~300μm程度であり、該船舶外板の外舷部のプライマー層上に塗布されるウレタン塗料は、例えば50~300g/m<sup>2</sup>の量で、40~300μm厚程度に塗布され、その乾燥膜厚は、30~150μm程度である。

【0123】なお、エアレスプレー時には、例えば、1次(空気)圧:4~8kgf/cm<sup>2</sup>程度、2次(塗料)圧:100~180kgf/cm<sup>2</sup>程度、ガン移動速度50~120cm/秒程度に塗装条件を設定すればよい。

【0124】また上記各塗料の塗装回数は、特に限定されず、塗料濃度、求められる膜厚等に応じて適宜設定可能であり、それぞれ1回ずつでもよく、複数回でもよい。このように各塗料が上記膜厚となるように塗装・硬化して得られた船舶(塗装船舶)には、タンカー、貨物船、客船、漁船、艇、浮きドックなどの金属製船舶などが挙げられる。

【0125】さらに本発明では、各種上塗り塗装性に優れたビスフェノール型エポキシ樹脂防食塗料組成物またはウレタン樹脂防食塗料組成物を、外板以外の例えば暴露部(デッキ部)、上構部(上部構造部、ハウジング)、ホールド部、バラストタンク部用のプライマーとして使用すれば、船舶全体の塗料品種の大幅な低減効果を奏する。

【0126】本発明では、外板の他に上記のように暴露部(デッキ部)、上部構造部(ハウジング部)、ホールド部、バラストタンク部についても、同じ下塗り用プライマーを統一して塗装し、しかもまた同じ上塗り用プライマーを統一して塗装することにより、本発明の効果が、より一層期待できる。

#### 【0127】

【発明の効果】本発明に係る塗料組成物は、塗装の際に、塗膜の膜厚のチェックおよびそのコントロールを容易に行なうことができ、したがって、従来塗膜の厚み管理に要していた時間を大幅に短縮することができ、塗装コストの大幅な低減を図ることができる。

#### 【0128】

【実施例】以下、本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明は、これら実施例により何ら限定されるも

のではない。

【0129】なお、以下の実施例では、膜厚(μm)は、特にその趣旨に反しない限り乾燥膜厚で示す。また、表中の各成分量は、特に断らない限りいずれも「重量部」表示で示す。

【0130】なお、本発明で用いた防食塗料の各成分を第1表に示す。

【0131】

【表1】

第1表

| 商品名            | 一般名                     | 製造会社        | 備考   |
|----------------|-------------------------|-------------|--|
| E-001-75X      | エポキシ樹脂ワニス               | 大竹明新化学(株)   | ビスフェノールAタイプ、固形エポキシ樹脂(エポキシ当量: 660~690、酸値: キシレン、NV. 75%) |
| クイントン 1500     | 石油樹脂                    | 日本ゼオン(株)    | 脂環族炭化水素樹脂  |
| NKK-Fタルク       | タルク                     | 福岡タルク(株)    |  |
| 酸性硫酸バリウム BA    | 硫酸バリウム                  | 堺化学工業(株)    |  |
| CDP-BO-70X     | ターペル液                   | ピーオーケミカル(株) | 膨潤炭ワニス(酸値: キシレン、NV. 70%)                               |
| べんがら つばめ印      | べんがら                    | 日本弁柄工業(株)   |  |
| TITONE R-5N    | 二酸化チタン                  | 堺化学工業(株)    |  |
| TAROX 合成酸化鉄    | 黄色弁柄                    | チタン工業(株)    |  |
| LL-50          |                         |             |  |
| ディスバロン 6600    | たれ防止剤                   | 楠本化成(株)     | 粉末型ポリアマイドタイプの撥水剤                                       |
| ディスバロン 201     | 色分かれ防止剤                 | 楠本化成(株)     |  |
| ディスバロン 4200-20 | 沈降防止剤                   | 楠本化成(株)     | 酸化ポリエチレン系沈降防止剤、20%キシレンペースト                             |
| キシレン           | キシレン                    |             |  |
| メチルイソブチルケトン    | メチルイソブチルケトン             |             |  |
| PGM            | プロピレングリコールモノメチルエーテル     | (株)クラレ      |  |
| ブチルセロソルブ       | エチレングリコールモノブチルエーテル      |             |  |
| ラッカマイド TD-966  | ポリアミドアミン                | 大日本インキ(株)   | ポリアミドアミン、アミン価: 150~190(NV. 60%、酸値: キシレン、1-ブタノール)       |
| TAP            | 2,4,6-トリス(ジメチルアミノ)フェノール | 化薬アクトン(株)   | 硬化触媒   |
| イソプロピルアルコール    | イソプロピルアルコール             |             |  |

【0132】〔非タール系エポキシ樹脂防食塗料の製造例〕第2表に示す配合組成の非タール系エポキシ樹脂防

食塗料の主剤(エポキシ樹脂を含む組成物)及び硬化剤(硬化剤成分を含む組成物)を製造した。



【0133】第2表に示す配合組成の非タール系エポキシ樹脂防食塗料を製造するに際しては、主剤については、ガラスビーズを用いてペイントシェーカーで配合物を充分に分散させ製造し、硬化剤についてはハイスピードディスペーを用い配合物を均一に混合して製造した。

第2表

|                            | 実施例 1      | 実施例 2      | 実施例 3       | 比較例 1      | 比較例 2       | 比較例 3    |
|----------------------------|------------|------------|-------------|------------|-------------|----------|
| 防食塗料                       | K-1        | K-2        | K-3         | H-2        | H-3         | H-1      |
| E-001-75X                  | 31.20      | 27.80      | 31.10       | 31.20      | 31.10       | 19.00    |
| クイントン 1500                 |            | 4.00       |             |            |             |          |
| NKK-F タルク                  | 25.80      | 27.40      | 27.70       | 21.50      | 28.00       | 28.00    |
| 短性硫酸バリウム BA                | 6.60       | 5.80       | 5.70        | 8.60       | 5.40        |          |
| CDP-BO-70X                 |            |            |             |            |             | 22.00    |
| べんから つばめ印                  |            |            |             |            |             | 5.00     |
| TITONE R-5N                | 2.70       | 1.10       | 0.80        | 7.00       | 0.20        |          |
| TAROX 合成酸化鉄 LL-50          | 0.80       | 0.30       | 0.20        | 2.10       | 0.06        |          |
| ディスパロン 6600                | 1.00       | 1.00       | 1.00        | 1.00       | 1.00        | 1.50     |
| ディスパロン 201                 | 0.10       | 0.10       | 0.10        | 0.10       | 0.10        |          |
| ディスパロン 4200-20             | 0.15       | 0.15       | 0.15        | 0.15       | 0.15        |          |
| キシレン                       | 13.35      | 15.05      | 15.35       | 9.05       | 16.09       | 13.50    |
| メチルイソブチルケトン                | 2.70       | 2.40       | 2.40        | 3.50       | 2.30        | 4.00     |
| PGM                        | 5.10       | 4.70       | 4.60        | 6.10       | 4.50        |          |
| ブチルセロソルブ                   | 1.50       | 0.60       | 0.40        | 3.80       | 0.10        |          |
| 主剤 : 小計 [重量部]              | 91.00      | 90.40      | 89.50       | 94.10      | 89.00       | 93.00    |
| ラッカイド TD-966               | 8.20       | 6.40       | 7.30        | 4.00       | 7.60        | 7.00     |
| TAP                        | 0.10       | 0.10       | 0.10        | 0.10       | 0.10        | 0.30     |
| キシレン                       | 2.20       | 2.60       | 2.60        | 1.50       | 2.80        |          |
| イソプロピルアルコール                | 0.50       | 0.50       | 0.50        | 0.30       | 0.50        |          |
| 硬化剤 : 小計 [重量部]             | 9.00       | 9.60       | 10.50       | 5.90       | 11.00       | 7.30     |
| 合計 [重量部]                   | 100.00     | 100.00     | 100.00      | 100.00     | 100.00      | 100.30   |
| 主剤と硬化剤の重量混合比               | 91.0 : 9.0 | 90.4 : 9.6 | 89.5 : 10.5 | 94.1 : 5.9 | 89.0 : 11.0 | 93 : 7.3 |
| 着色顔料量 [重量%]                | 3.50       | 1.40       | 1.00        | 9.10       | 0.26        | 5.00     |
| t <sub>0</sub> [μm]        | 124        | 182        | 240         | 46         | 400         | —        |
| 隠蔽率 (at t <sub>0</sub> )   | 0.96       | 0.96       | 0.98        | 0.98       | 0.80        | —        |
| t <sub>0</sub> /2 [μm]     | 62         | 91         | 120         | 23         | 200         | —        |
| 隠蔽率 (at t <sub>0</sub> /2) | 0.85       | 0.72       | 0.74        | 0.84       | 0.48        | —        |

【0136】〔防食塗料の隠蔽性〕サンドブラスト処理した70×150×2.3mmの鋼板に、上記防食塗料(K-1~K-3、H-2、H-3)を、いろいろな乾燥膜厚が得られるようエアースプレーを用いて塗装し、20℃で24時間乾燥させ、各種試験板を得た。

【0137】得られた試験板について、塗装膜厚による下地隠蔽率を目視評価し、また色差(ΔE)を測定し

<評価基準>

5 … ΔEが≤1.2 (充分に隠蔽されている)

4 … ΔEが1.2<、かつ≤2 (かなり隠蔽されている)

【0134】非タール系エポキシ樹脂防食塗料を塗装する際にはこの主剤、硬化剤を第2表に示した重量比で混合した後、直ちに塗装を行った。

【0135】

【表2】

た。色差の測定は、下地が完全に隠蔽した試験板を標準とし、分光測色方法(JIS K 5400、7.4.2に準拠)により行なった。これらの結果を第3表に示す。また、乾燥塗膜厚と隠蔽率との関係を図1に示し、乾燥塗膜厚と色差(ΔE)との関係を図2に示す。

【0138】なお、この評価基準は、次の通りである。

- 3 …  $\Delta E$ が2<、かつ $\leq 6$  (やや隠蔽されている)  
 2 …  $\Delta E$ が6<、かつ $\leq 9$  (透けている)  
 1 …  $\Delta E$ が9< (かなり透けている)

【0139】

【表3】

第3表 (塗装膜厚による下地隠蔽性の目視評価)

|                        | 実 施 例 |     |     | 比 較 例 |     |
|------------------------|-------|-----|-----|-------|-----|
|                        | 1     | 2   | 3   | 1     | 2   |
| 防食塗料                   | K-1   | K-2 | K-3 | H-2   | H-3 |
| 塗装膜厚 [ $\mu\text{m}$ ] |       |     |     |       |     |
| 20                     | 1     | 1   | 1   | 3     | 1   |
| 40                     | 1     | 1   | 1   | 5     | 1   |
| 60                     | 3     | 2   | 1   | 5     | 1   |
| 80                     | 3     | 3   | 1   | 5     | 1   |
| 100                    | 4     | 3   | 2   | 5     | 1   |
| 120                    | 5     | 3   | 3   | 5     | 1   |
| 140                    | 5     | 4   | 3   | 5     | 1   |
| 160                    | 5     | 4   | 3   | 5     | 1   |
| 180                    | 5     | 5   | 3   | 5     | 1   |
| 200                    | 5     | 5   | 4   | 5     | 1   |
| 220                    | 5     | 5   | 5   | 5     | 1   |
| 240                    | 5     | 5   | 5   | 5     | 2   |
| 260                    | 5     | 5   | 5   | 5     | 2   |
| 280                    | 5     | 5   | 5   | 5     | 2   |
| 300                    | 5     | 5   | 5   | 5     | 2   |
| 320                    | 5     | 5   | 5   | 5     | 3   |
| 340                    | 5     | 5   | 5   | 5     | 3   |

【0140】

【表4】

第3表 (続き)

|               | 防食塗料の膜厚 [ $\mu\text{m}$ ] / 隠蔽率 |          |          |         |          |
|---------------|---------------------------------|----------|----------|---------|----------|
|               | 実 施 例                           |          |          | 比 較 例   |          |
|               | 1                               | 2        | 3        | 1       | 2        |
| 防食塗料          | K-1                             | K-2      | K-3      | H-2     | H-3      |
| 色差 $\Delta E$ |                                 |          |          |         |          |
| 1. 2          | 113/0.95                        | 182/0.96 | 222/0.95 | 38/0.96 | 790/-    |
| 2             | 97/0.93                         | 133/0.89 | 192/0.87 | 32/0.94 | 670/-    |
| 6             | 58/0.83                         | 75/0.67  | 115/0.73 | 19/0.79 | 311/0.68 |
| 9             | 43/0.71                         | 54/0.51  | 86/0.59  | 14/0.72 | 233/0.55 |

【0141】 [上塗り塗膜の耐変色性試験] サンドブラスト処理した70×150×2.3mmの鋼板の片面に供試用非タール系エポキシ樹脂防食塗料 (プライマー) を乾燥膜厚が200 $\mu\text{m}$ となるようエアースプレーを用いて塗装し、20℃で24時間乾燥した後、白色塩化ポリオレフィン系上塗り塗料 (中国塗料 (株) 製、商品名

ラバックス上塗白) を乾燥膜厚が50 $\mu\text{m}$ となるようエアースプレーを用いて塗装し20℃で24時間乾燥して、試験板を得た。試験板の供試塗料塗装面が表となるよう試験板を広島県大竹市の中国塗料 (株) 大竹研究センターに設置した屋外暴露台 (JIS K5400 9.9に準拠) に取付け、30日間屋外暴露を行った

後、上塗り塗膜の変色程度を目視にて評価した。

【0143】

【0142】結果を第4表に示す。

【表5】

第4表（上塗り塗料の変色程度）

|                | 実施例         |             |             | 比較例         |             |              |
|----------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|--------------|
|                | 1           | 2           | 3           | 1           | 2           | 3            |
| 防食塗料           | K-1         | K-2         | K-3         | H-2         | H-3         | H-1          |
| 上塗り塗料<br>の変色状態 | 変色は認められなかった | 変色は認められなかった | 変色は認められなかった | 変色は認められなかった | 変色は認められなかった | 著しい褐色化が認められた |

【0144】〔防食性試験〕サンドブラスト処理した70×150×2.3mmの鋼板に供試塗料をその乾燥膜厚が200μmとなるようエアースプレーを用いて塗装し、20℃で7日間乾燥させ試験板を得た。

【0145】この試験板を40℃の3%食塩水に180日間浸漬し、フクレの程度をASTM D 714-56、発錆の程度をASTM D 610-85に準じて目視にて評価し、付着性を基盤目テープ法（JIS K 5400、8.5.2に準拠）により評価した。その結果を第5表に示す。

【0146】＜フクレ試験の評価点数＞

10点：フクレ無し

9点：0.5mm径のフクレが試験板の全面積の0.2%未満

8点：0.5mm径のフクレが試験板の全面積の0.5%程度

7点：0.5から1mm径のフクレが試験板の全面積の0.5%程度

6点：1から2mm径のフクレが試験板の全面積の0.5～1%程度

5点：2から3mm径のフクレが試験板の全面積の1～5%程度

4点：3から5mm径のフクレが試験板の全面積の5～10%程度

3点：3から5mm径のフクレが試験板の全面積の10～15%程度

2点：3から5mm径のフクレが試験板の全面積の15～30%程度

1点：フクレ発生面積が試験板の全面積の30%以上

【0147】＜発錆試験の評価点数（ASTM D 610-85）＞

10点：錆無し～発錆面積が試験板の全面積の0.03%未満

9点：発錆面積が試験板の全面積の0.03%以上0.1%未満

8点：発錆面積が試験板の全面積の0.1%以上0.3

%未満

7点：発錆面積が試験板の全面積の0.3%以上1%未満

6点：発錆面積が試験板の全面積の1%以上3%未満

5点：発錆面積が試験板の全面積の3%以上10%未満

4点：発錆面積が試験板の全面積の10%以上16%未満

3点：発錆面積が試験板の全面積の16%以上33%未満

2点：発錆面積が試験板の全面積の33%以上50%未満

1点：発錆面積が試験板の全面積の50%以上

【0148】＜基盤目試験の評価点数＞

10点：切り傷1本ごとが、細くて両側が滑らかで、切り傷の交点と正方形の一目一目に剥がれがない。

9点：切り傷が少し太くなっている。

8点：切り傷の交点にわずかな剥がれがあって、正方形の一目一目に剥がれがなく、欠損部の面積は全正方形面積の5%以内。

7点：切り傷の両側と交点とに剥がれがあり、欠損部の面積は全正方形面積の5%以内。

6点：切り傷の両側と交点とに剥がれがあって、欠損部の面積は全正方形面積の5～15%。

5点：切り傷による剥がれの幅は、「6点」よりも広く、欠損部の面積は全正方形面積の15～25%。

4点：切り傷による剥がれの幅が広く、欠損部の面積は全正方形面積の25～35%。

3点：正方形の一目一目に剥がれがあり、その面積は全正方形面積の35%以内。

2点：切り傷による剥がれは「3点」よりも大きく、欠損部の面積は全正方形面積の35～50%。

1点：切り傷による剥がれは「2点」よりも大きく、その面積は全正方形面積の50～70%。

0点：剥がれの面積は、全正方形面積の70%以上。

【0149】

【表6】

第5表（防食試験）

|      | 実 施 例 |     |     | 比 較 例 |     |     |
|------|-------|-----|-----|-------|-----|-----|
|      | 1     | 2   | 3   | 1     | 2   | 3   |
| 防食塗料 | K-1   | K-2 | K-3 | H-2   | H-3 | H-1 |
| ふくれ  | 10    | 10  | 10  | 10    | 10  | 10  |
| 発錆   | 10    | 10  | 10  | 10    | 10  | 10  |
| 付着性  | 10    | 10  | 10  | 10    | 10  | 10  |

## 【0150】〔上塗り性試験〕

（各種上塗り塗料との付着性試験）サンドブラスト処理した70×150×2.3mmの鋼板に供試塗料（プライマー）をその乾燥膜厚が200 $\mu$ mとなるようエアースプレーを用いて塗装した後、広島県大竹市の中国塗料（株）大竹研究センターに設置した屋外暴露台（JIS K 5400 9.9に準拠）に供試塗料塗装面が表となるように取付け、10日間屋外暴露を行った後、第6表に記載の各種上塗り塗料を乾燥膜厚が50 $\mu$ mとなる

ようエアースプレーを用いて塗装し、20℃で7日間乾燥後試験板を得た。

【0151】試験板を20℃の3%食塩水に90日間浸漬した後各種上塗り塗料との付着性を基盤目テープ法（JIS K 5400 8.5.2に準拠）により評価した。評価結果を第6表に示す。

## 【0152】

## 【表7】

第6表（各種上塗り塗料との付着性試験）

|                 | 実 施 例 |     |     | 比 較 例 |     |     |
|-----------------|-------|-----|-----|-------|-----|-----|
|                 | 1     | 2   | 3   | 1     | 2   | 3   |
| 防食塗料            | K-1   | K-2 | K-3 | H-2   | H-3 | H-1 |
| 上塗り塗料           |       |     |     |       |     |     |
| ラバックス<br>上塗白 *1 | 10    | 10  | 10  | 10    | 10  | 2   |
| ユニマリン白<br>*2    | 10    | 10  | 10  | 10    | 10  | 2   |
| エビコンマリン<br>白 *3 | 10    | 10  | 10  | 10    | 10  | 4   |

【0153】※1：中国塗料（株）製、塩素化ポリオレフィン系上塗り塗料（1液型）

※2：中国塗料（株）製、イソシアネート架橋型2液型ウレタン系上塗り塗料

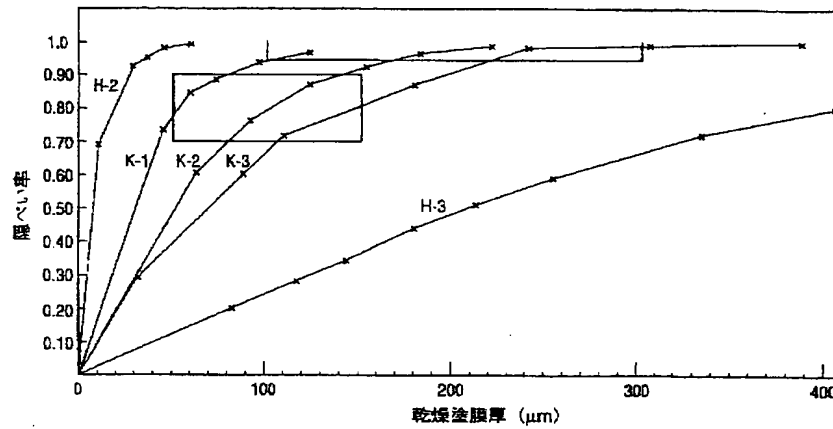
※3：中国塗料（株）製、変性ポリアミドアミン架橋型2液型エポキシ系上塗り塗料

## 【図面の簡単な説明】

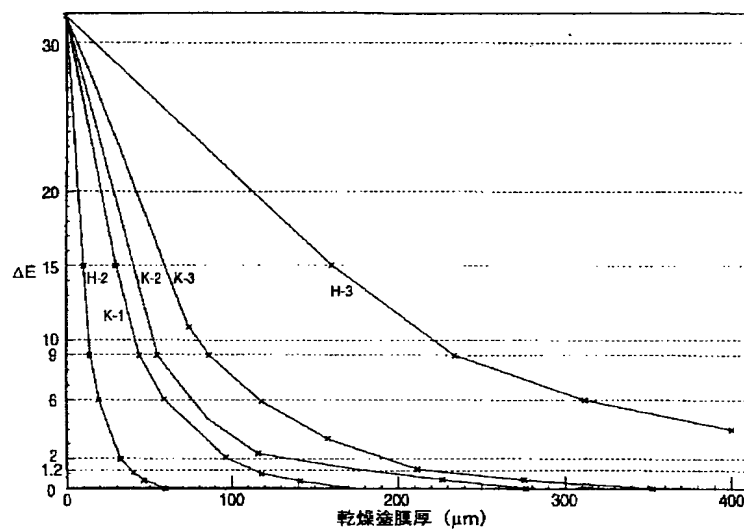
【図1】図1は、本発明の実施例等における乾燥塗膜厚と隠蔽率との関係を示す。

【図2】図2は、本発明の実施例等における乾燥塗膜厚と色差（ $\Delta E$ ）との関係を示す。

【図 1】



【図 2】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7

C09D 145/02  
157/02  
175/04  
201/00

識別記号

F I

C09D 145/02  
157/02  
175/04  
201/00

ターマコード (参考)

(72) 発明者 井 上 逸 郎

広島県大竹市明治新開 1 番地の 7 中国塗  
料株式会社内

F ターム(参考) 4J038 CB022 CB082 CB172 CD042  
CE052 CG142 CH032 CH072  
CM012 CM032 DB061 DB361  
DB392 DB401 DC012 DG051  
DG091 DG271 DG281 DG291  
GA07 HA216 HA376 HA446  
HA536 HA546 JA56 JA61  
JB02 JB12 JC24 JC26 JC38  
KA03 KA08 KA10 NA23 NA26